

**FORMATION OF COATING FILM ON INSIDE OF COMBUSTION CHAMBER OF
INTERNAL-COMBUSTION ENGINE****Publication number:** JP7246365**Publication date:** 1995-09-26**Inventor:** NAKANISHI MASAJI; YOKOISHI SHOJI; SUGIYAMA
MASAHIKO; SHIRATANI KAZUHIKO**Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:****- international:** *F02F3/12; B05D7/14; B05D7/24; C09K3/00;
C23C22/00; F02F1/00; C09K3/00; F02F3/10; B05D7/14;
B05D7/24; C09K3/00; C23C22/00; F02F1/00;
C09K3/00; (IPC1-7): B05D7/14; C09K3/00; C23C22/00;
F02F3/12***- european:****Application number:** JP19940041064 19940311**Priority number(s):** JP19940041064 19940311**Report a data error here****Abstract of JP7246365****PURPOSE:** To form a coating film having high adhesion and preventing the sticking of a deposit.**CONSTITUTION:** A metal alkoxide including an aluminum alkoxide, a phosphorus alkoxide and/or an alkyl substd. metal alkoxide having an alkyl group substd. for a part of the alkoxyl groups is mixed with a fluoroalkyl substd. metal alkoxide and an alkoxide soln. is prepd. This soln. is applied to the inside of the combustion chamber of an internal-combustion engine and the resultant film is fired to form the objective coating film on the inside of the combustion chamber.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-246365

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14		P		
C 0 9 K 3/00	1 1 2	Z		
C 2 3 C 22/00		Z		
F 0 2 F 3/12				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-41064	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成6年(1994)3月11日	(72)発明者	中西 正次 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72)発明者	横石 章司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72)発明者	杉山 雅彦 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法

(57)【要約】

【目的】 密着性の高かつデポジットの付着を防止する被膜の形成方法を提供する。

【構成】 アルミニウムアルコキシド、燐アルコキシド、及び／又はアルコキシル基の一部がアルキル基で置換されたアルキル基置換金属アルコキシドを含む金属アルコキシドと、フルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関の燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなる、内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムアルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなる、内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法。

【請求項2】 燐アルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなる、内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法。

【請求項3】 アルコキシル基の一部がアルキル基で置換されたアルキル基置換金属アルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなる、内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関の燃焼室内部に被膜を形成する方法に関し、さらに詳細に述べるならば、本発明は、内燃機関の燃焼室のシリンダーヘッドの内壁面、ピストンヘッドの壁面に密着性の高い被膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関の燃焼室は、長期間使用するとその壁面にデポジットが付着する。このデポジットによりシリンダライナが磨耗し、その結果としてオイル洩れが生じ、オイル消費量が増加する。また、煤は燃焼室の壁面に焼き付き、これに燃料が濡れ状態になり付着する。この結果、未燃焼の炭化水素や煤の排出量が多くなる。

【0003】このデポジットの付着を防止するため、燃焼室内壁、すなわちシリンダヘッドの内壁面、ピストンヘッドの壁面及び吸入弁ヘッドの壁面にフッ素樹脂を被覆することが提案されている（例えば実開昭62-137360号、62-154250号及び特開平2-176148号公報）。しかしながら、従来のような被膜では燃焼室内壁面に対する密着性が不十分であり、十分な耐久性が期待できない。

2

【0004】一方、本発明者らは先に、ガラスの撥水性を向上させるため、シリコンアルコキシドとフルオロアルキル基置換アルコキシドよりゾルゲル法により形成した被膜を提案した（特開平4-338137号公報）。この被膜はガラスとのなじみのよいSiO₂を主成分として含むためガラスとの密着性が高く、さらにフルオロアルキル基を含むためフッ素樹脂と同様に特性を有している。この被膜はガラスとの密着性は高いが、アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室に壁面に対しては高い密着性は期待できない。さらに燃焼室内部の熱的環境及びその内部で発生する反応生成物も密着性に影響を与える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の如き被膜の欠点を解消し、内燃機関の燃焼室壁面に高い密着性を有し、デポジットの付着を防止する被膜の形成方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の被膜の有する問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、金属アルコキシドに特定のアルコキシドを用い、これとフルオロアルキル基を含むアルコキシドとによりゾルゲル法によって被膜を形成することにより、燃焼室内壁面との密着性が高く、かつデポジットの付着を防ぐ被膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の被膜の形成方法は、アルミニウムアルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなることを特徴とするものである。

【0008】本発明の他の態様は、燐アルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を焼成し被膜を形成する工程からなることを特徴とするものである。

【0009】本発明のさらに他の態様は、アルコキシル基の一部がアルキル基で置換されたアルキル基置換金属アルコキシドを少なくとも含む金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドとを混合しアルコキシド溶液を形成する工程、前記溶液を内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室内部に塗布し塗膜を形成する工程、及び前記塗膜を

3

焼成し被膜を形成する工程からなることを特徴とするものである。

【0010】本発明は、いわゆるゾルゲル法により被膜を形成するものである。ゾルゲル法とは、金属の有機もしくは無機化合物を溶液とし、溶液中で該化合物の加水分解・重縮合反応を進ませてゾルをゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物固体を製造する方法である。本発明においては、原料として、金属アルコキシドとアルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドを用いる。さらに、本発明において、金属アルコキシドに、アルミニウムアルコキシド、燐アルコキシド、及び／又はアルコキシル基の一部がアルキル基で置換されたアルキル基置換金属アルコキシドを含ませる。

【0011】金属アルコキシドとは、下式
M (OR)。

で表されるものであり、上式中、Mは金属であり、Rはアルキルであり、nは金属Mの酸化数である。金属Mとしては種々のものを用いることができ、目的とする金属酸化物に対応するものを用いる。金属の例としては、限定するものではないが、Li、Na、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Y、Si、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La、Nd等を挙げることができる。アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等を用いることができる。従って、金属アルコキシドとしては、 LiOCH_3 、 NaOCH_3 、 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ が例示される。

【0012】アルミニウムアルコキシドは、ゾルゲル法により酸化アルミニウムとなる。この酸化アルミニウムは内燃機関の燃焼室の製造に用いられるアルミニウムもしくはアルミニウム合金との結合性が高く、従って得られる被膜の密着性が高くなる。アルミニウムアルコキシドとしては、特に制限はなく、例えば、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、等が例示される。

【0013】燐アルコキシドは、燃焼室の壁面と被膜の界面において燐酸アルミニウムを形成し、この結果密着性を高める。また、燃料中に含まれるアルカリ成分は被膜にダメージを与え劣化させるが、この燐イオンはこのアルカリ成分をトラップし、劣化を防ぐ。燐アルコキシドとしても特に制限はなく、例えば、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、等が例示される。

【0014】アルキル基置換金属アルコキシドは、上記金属アルコキシドのアルコキシ基ORの一部がアルキル基で置換されたものである。アルキル基としては特に制限はなく、上記のものが例示される。このアルキル基置換金属アルコキシドを用いることにより、ゾルゲル法に

4

より形成した被膜内にアルキル基が残存し、このアルキル基に由来する靱性が被膜に付与される。この結果として熱的環境に起因する被膜への応力の影響が緩和され、密着性が向上する。このアルキル基置換金属アルコキシドの量は、金属アルコキシドの5モル%以上であることが好ましい。

【0015】上記のように、これらアルミニウムアルコキシド、燐アルコキシド、及びアルキル基置換金属アルコキシドは、その少なくとも1種を用いることにより、従来の被膜に比較して密着性は向上するが、これらの組合せ、特にそのすべてを用いることが好ましい。また、金属アルコキシドとして、これらアルミニウムアルコキシド、燐アルコキシド及びアルキル基置換金属アルコキシドのいずれかのみを用いてもよいが、加水分解速度の制御等の理由により、他の金属アルコキシド、例えばシリコンアルコキシド等に混合することが好ましい。

【0016】フルオロアルキル基置換金属アルコキシドは、上記金属アルコキシドのアルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換されているものである。このフルオロアルキル基の存在により、得られた被膜に撥水性が付与され、デポジットの付着が防止される。フルオロアルキル基置換金属アルコキシドの量は多いほどその効果は高いが、逆に多くなると被膜の強度が低下する。従って、その量は金属アルコキシドの量の0.3～30モル%であることが好ましい。

【0017】これらの金属アルコキシドに水（加水分解用）、アルコール（均質溶液調製用）、酸もしくは塩基（触媒作用）を加え、溶液を調製する。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が用いられる。触媒として用いられる酸としては、塩酸、硫酸、酢酸、フッ酸が例示される。塩基としては、処理後に揮発によって除去できるアンモニアが用いられる。また、この溶液にゾルゲル法において公知の添加剤、例えばアセチルアセトン等を加えてもよい。

【0018】こうして製造した金属アルコキシド溶液を、被覆対象物、すなわちピストン、シリンダヘッド等に塗布する。塗布法は、ディッピング、スピンコート、スプレー等の公知の塗布方法を用いることができる。塗布膜の厚さは特に制限はなく、通常50～1000nmである。

【0019】次いでこの塗布膜を焼成する。通常、この焼成工程の前に水や溶媒を除去する乾燥工程が行われる。この乾燥工程において、フルオロアルキル基が塗膜の表面上に濃縮する。その結果、得られる被膜の表面上に多くのフルオロアルキル基が偏在し、撥水性に大きく寄与する。焼成工程はゾルゲル法における一般的な方法によって行われてよく、大気中もしくは非酸化性雰囲気中で200～500℃において行われる。大気中で焼成を行う場合は、フルオロアルキル基の分解を防ぐため350℃以下で行うことが好ましい。

5

【0020】これらの工程により、本発明の被膜が得られる。さらに、この被膜の上にフッ素樹脂を被覆してもよい。本発明の被膜はフルオロアルキル基を含んでおり、さらにフルオロアルキル基が表面に偏在しているため、フッ素樹脂とのなじみがよく、より密着性の高いフッ素樹脂被膜が得られる。

【0021】

【作用】本発明の方法により得られる被膜は、被膜を形成するアルコキシドとしてアルミニウムアルコキシドを含むことにより、燃焼室の構成材であるアルミニウムもしくはアルミニウム合金との結合性が高くなり、被膜の密着性が向上する。また、燐酸アルコキシドより形成される燐酸アルミニウムによっても密着性が向上する。さらにアルキル基置換アルコキシドを用いることにより被膜に靱性が付与され、被膜の被着性が向上する。そして表面にフルオロアルキル基が偏在しているため撥水性が高く、デポジットの付着を防止する。

【0022】

【実施例】本発明を下記実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0023】実施例1

下記成分

テトラエトキシシラン	160g
アルミニウムトリブトキシド	38g
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	5.46g
エタノール	426.5g
アセチルアセトン	50g

を1リットルのビーカーに入れ、20分間攪拌混合した。

次いでさらに

水 83g

0.1N塩酸水溶液 104g

を加え、2時間攪拌混合した。混合後、この溶液を密封容器に移し、25℃において24時間放置した。

【0024】こうして得られたアルコキシド溶液にピストンを浸漬し、引上げ速度30mm/minにて引上げ、ピストン表面上にアルコキシドのウエット塗膜を形成した。次いでこの塗膜を250℃において1時間焼成し、被膜を形成した。

【0025】実施例2

下記成分

テトラエトキシシラン	160g
アルミニウムトリブトキシド	38g
燐トリメトキシド	9g
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	5.46g
エタノール	426.5g

を1リットルのビーカーに入れ、20分間攪拌混合した。

次いでさらに

水 83g

0.1N塩酸水溶液 104g

を加え、2時間攪拌混合した。混合後、この溶液を密封

6

容器に移し、25℃において24時間放置した。

【0026】こうして得られたアルコキシド溶液を用い、実施例1と同様にしてピストン表面上に被膜を形成した。

【0027】実施例3

下記成分

テトラエトキシシラン	120g
アルミニウムトリブトキシド	38g
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	33g
燐トリメトキシド	9g
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	5.46g
エタノール	426.5g

を1リットルのビーカーに入れ、20分間攪拌混合した。

次いでさらに

水 83g

0.1N塩酸水溶液 104g

を加え、2時間攪拌混合した。混合後、この溶液を密封容器に移し、25℃において24時間放置した。

【0028】こうして得られたアルコキシド溶液を用い、実施例1と同様にしてピストン表面上に被膜を形成した。

【0029】比較例1

下記成分

テトラエトキシシラン	200g
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	5.46g
エタノール	426.5g

を1リットルのビーカーに入れ、20分間攪拌混合した。

次いでさらに

水 83g

0.1N塩酸水溶液 104g

を加え、2時間攪拌混合した。混合後、この溶液を密封容器に移し、25℃において24時間放置した。

【0030】こうして得られたアルコキシド溶液を用い、実施例1と同様にしてピストン表面上に被膜を形成した。

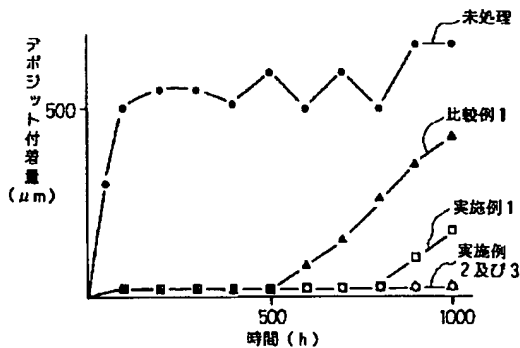
【0031】上記実施例1～3及び比較例1において被膜を形成したピストン並びに未処理のピストンについて、トヨタ製直列4気筒ガソリンエンジンを用いて、1000時間までの耐久試験を行い、ピストン頂面の堆積物重量を測定した。この結果を図1に示す。

【0032】この結果より、いずれの実施例においても未処理のピストンに比較してデポジットの付着量が非常に少ないことがわかる。比較例1においては500時間前後から堆積量が増加し、実施例1においては800時間前後から堆積量が増加した。これは、膜の剥離あるいはオイル中のアルカリ成分による Si-O 鎖の切断が理由であると考えられる。すなわち、比較例1と比較し実施例1においてはアルミニウムアルコキシドを含んでおり、ピストン基材とのなじみがよく、密着性が向上していると考えられる。また実施例1の劣化に関しては膜の剥離

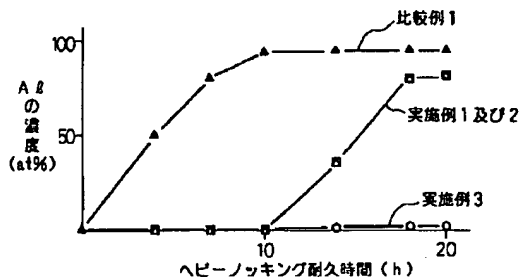
と膜表面からのフルオロアルキル基の遊離が考えられる。すなわち、実施例2においては燐アルコキシドを添加したことにより、燐酸アルミニウムが基材と膜の界面に形成され膜の密着性が向上し、さらに燐イオンによるアルカリ（土類）元素のトラップによりオイル中に存在するアルカリ（土類）元素イオンによるSi-O鎖の切断を防止したため1000時間の耐久試験の後においてもその効果を保持していたと考えられる。

【0033】次に膜の耐衝撃性を調べるため、ヘビーノッキングの状態において最長20時間まで耐久試験を行い、ピストン頂面上のF及びAlをAESにて定量分析した。この結果を図2及び3に示す。これらの結果より、実施例3の被膜は20時間の耐久試験後も初期とほとんど同等のF量を示しており、膜の剥離は認められない。一方他の被膜においてはFの減少につれてAlが検出されており、このことから膜の剥離が認められる。これは、実施例3の被膜においてCH₃基が存在することにより膜の靱性が向上し、その結果として剥離しにくくなったと考えられる。

【図1】



【図3】



【0034】

【発明の効果】アルミニウムアルコキシド、燐アルコキシド、及び／又はアルコキシル基の一部がアルキル基で置換されたアルキル基置換金属アルコキシドを含む金属アルコキシドを用いてゾルゲル法により被膜を形成することにより、内燃機関のアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる燃焼室の内壁面との密着性が高い被膜が得られる。またフルオロアルキル基置換金属アルコキシドを用いることにより、表面にフルオロアルキル基が偏在し、撥水性が付与され、デポジットの付着が防止される。

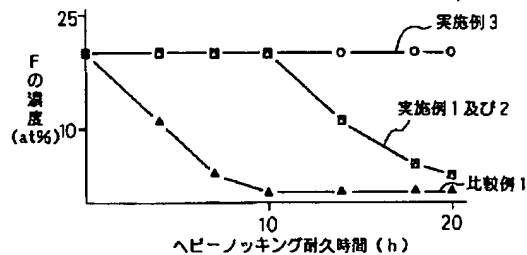
【図面の簡単な説明】

【図1】耐久時間のデポジット付着量の関係を示すグラフである。

【図2】ヘビーノッキング耐久時間とFの濃度の関係を示すグラフである。

【図3】ヘビーノッキング耐久時間とAlの濃度の関係を示すグラフである。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 白谷 和彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内